

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53-146724

⑤Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開 昭和53年(1978)12月20日
C 04 B 31/40		22 E 5	7315-4G	
B 28 B 1/16		22 C 492	7310-4G	発明の数 2
B 32 B 5/14		22(3) D 14	7188-4F	審査請求 未請求
B 32 B 5/18			7188-4F	

(全 6 頁)

④擬積層多泡質石こう成形品およびその製造方法

⑫発明者 岩見勇

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会社内

②特願 昭52-62020

⑪出願人 旭ダウ株式会社

②出願 昭52(1977)5月27日

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

⑬発明者 中島斉

⑭代理人 弁理士 久門知

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会社内

明 細 書

1. 発明の名称

擬積層多泡質石こう成形品およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 多泡質石こう硬化体の少なくとも一面に繊維質層が形成されてなる成形品において、多泡質石こう硬化体が繊維質層と接する部分において石こうスキン層が形成されていることを特徴とする擬積層多泡質石こう成形品。
- (2) 水溶性キレート試薬を含む繊維質材料と発泡剤を含有する水硬性石こうの水混合物とを接触させて一体成形することを特徴とする擬積層多泡質石こう成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、軽量で大きな強度をもち、良好な外観を呈する擬積層多泡質石こう成形品およびその製造方法に関するものである。

ここで「擬積層」とは、以下に定義する通りの、この発明の成形品の特徴を表わす用語であ

る。

すなわち、この発明の積層成形品は、第1図にその構造が模式的に示されるように、表面に繊維質層1があり、その内側に接して石こうスキン層2があり、この石こうスキン層2は実質的に気泡を含まない無泡質層であり、さらに石こうスキン層2の内側に石こう多泡質コア部3があるという構造になつている。この構造は、あたかも各層、部を公知の方法で接着してえた積層品のような構造であるが、公知の積層品とは異なり、各層、部の組織が連続的な構造となつていたので、これを「擬積層」構造とよぶことにする。この擬積層構造は、水溶性キレート試薬を含有している繊維質材料と発泡剤を含有している水硬性石こうの水混合物との一体成形によりつくられるので、繊維質層と石こうスキン層、ならびに石こうスキン層と石こうコア部の間の接着強度が極めて大きい。

公知の多泡質石こう硬化体、いわゆる発泡石こうは、軽量材料、断熱材料などとして注目さ

れているが、外観が悪い上に表面がもろくて取扱い上不便であるという欠点をもつていた。このような多泡質石こう硬化体を通常の水こう板でおこなわれているように紙などで被覆することができれば上記の欠点は改良され、多泡質石こう硬化体の商品価値は向上する。しかしながら、公知の多泡質石こう硬化体は、紙や布などとの接着性が悪いために通常の水こう板のように石こうの硬化と同時に紙や布などで被覆することが困難である。どうしても被覆をおこないたい場合には、複雑で手間のかかる方法を用いなければならず、製品の的外観および被覆の耐久性も満足できるものではなかつたので、一体成形による良好な被覆方法の開発が望まれていた。

この発明は、上記したような欠点をもたない、紙、布などで被覆された多泡質石こう硬化体およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

すなわちこの発明によれば、水溶性キレート試薬を含有している繊維質材料と発泡剤を含有

( 3 )

ト試薬の例をあげると、ジアルキルジチオカルバミン酸のアルカリ金属塩、チオ尿素などである。ここにアルキルとはメチル、エチルなどであり、アルカリ金属とはナトリウム、カリウムなどである。

またN, N-ジメチレンカルボン酸塩構造をもつ水溶性キレート試薬の例をあげると、1, 2-シクロヘキカンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレングリコールビス(βアミノエチルエーテル)N, N, N', N' 四酢酸四ナトリウム、エチレンジアミン-N, N', N' 三酢酸、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸などのアンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはそれらの混合物との塩類などである。

水硬性石こうとは、β半水石こう、α半水石こう、可溶性無水石こうなどである。

発泡剤としては、公知の種々のガス発生剤が使用できるが、過酸化水素が好ましい発泡剤である。過酸化水素は、過酸化水素水として添加

( 5 )

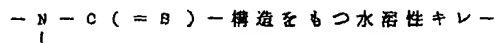
している水硬性石こうの水混合物とを一体成形することによつて、繊維質層が多泡質石こう硬化体と極めて強固に接合した擬積層多泡質石こう成形品が提供される。

この繊維質材料は、水に濡れる性質をもつものであることが好ましく、紙状物または布状物のような任意の形状の繊維質材料が用いられる。紙状物としては、繊維素紙や水濡れのよい合成紙が、また布状物としては、織布、不織布などの形態の再生繊維、棉、ウールなどの天然繊維の他にガラス繊維、アスベスト、石こう繊維などの無機繊維、水濡れ性のよいポリビニルアルコール、ポリアミドなどの合成繊維も使用できる。

この発明で使用するキレート試薬としては、含窒素水溶性キレート試薬が好ましく、特に

$$\begin{array}{c} \text{—N—C(=S)—} \\ | \\ \text{チレンカルボン酸塩構造} \end{array}$$

をもつ水溶性キレート試薬が好ましい。



( 4 )

するのが望ましく、添加量は一般に水硬性石こう100重量部に対して0.4～10重量部である。

水の量は、水硬性石こう、発泡剤、および水の混合物(以下これを成形品原液と略称する)が注型可能な流動性を示す範囲に調整すればよい。例えば水硬性石こうとしてβ半水石こうを用いる場合は、水硬性石こう100重量部に対して40～100重量部の水を使用するのが望ましい。

この発明において、成形品原液に水硬性石こうの硬化調整剤を添加してもよい。クエン酸あるいはそのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩、ホウ酸、リン酸、あるいはそれらのアルカリ金属塩など公知の硬化遅延剤を使用することができるが、アンモニアが石こうの硬化時間の調節と過酸化水素の分解速度の調節の両方に有効であるので、アンモニアを単独使用または公知の硬化調整剤と併用することが好ましい。アンモニアは、アンモニア水、アンモニアガスな

( 6 )

どのかたちで添加される。添加量は、水硬性石こう100重量部に対し0.2重量部以上で成形品原液のpHが10以上であれば有効であり、特に1重量部以上でpHが10.5以上であれば顕著な効果がある。

この発明において成形品原液にシリカなどの無機質充てん材、またはバルブなどの有機質充てん材を強化などのために入れてもよい。

また、撥水性を与えるために、成形品原液に固形パラフィンの水性エマルジョンなど公知の撥水剤を入れてもよい。

成形品原液に非イオン性界面活性剤などの界面活性剤を加えると、気泡の分散、安定に一層効果がある。その添加量は、水硬性石こう100重量部に対して0.005～0.1重量部が好ましい。

この発明の擬複層多泡質石こう成形品の製造方法としては種々の方法が考えられる。その一例を示すと、水硬性石こうと過酸化水素と水とを含む液状物すなわち成形品原液の少なくとも

( 7 )

説明する。また、比較のために、上記キレート試薬を使用しない場合の例を対照例としてあげておく。

#### 実施例 1

β半水石こう1330gと28%アンモニア水108gと水1100gを混合した。別に、β半水石こう170gと30%過酸化水素水160gと市販の非イオン界面活性剤の1%水溶液5gを混合した。上記2種の混合物を混合し、9%のチオ尿素水溶液を含浸させた紙上にこの成形品原液を注入した。石こうが硬化した後、一夜風乾し、さらに50℃で5時間乾燥した。えられた多泡質硬化体のかさ密度は0.41g/cm<sup>3</sup>であつた。多泡質石こう硬化体は、チオ尿素を含浸させた紙と強く接着しており、紙と上記硬化体の間には全く気泡を含まない、厚さ約2mmの石こうスキン層が形成されていた。

#### 対 照 例 1

チオ尿素の水溶液を含浸させる代わりに水を含浸させた紙を用いる以外は実施例1と同じよう

( 9 )

一面に $-N-(C=S)-$ 構造、または $N, N$ -ジメチレンカルボン酸塩構造をもつ水溶性キレート試薬(以下、これを上記キレート試薬と略称する)を含む繊維質材料を接触させて成形する方法がある。上記キレート試薬を含む繊維質材料は、あらかじめ上記キレート試薬の水溶液に繊維質材料を含浸するとか、型枠内に置いた繊維質材料に上記キレート試薬を塗布するか吹きつけるとか、成形品原液に繊維質材料を覆せた上から上記キレート試薬を吹きつけ、あるいは含浸させるとか、型枠内に上記キレート試薬をあらかじめ塗布または吹きつけておいた後、繊維質材料を置くとかの方法で調製される。

この発明の擬複層多泡質石こう成形品には、多泡質石こう硬化体の一面に繊維質層が存在するもの以外にも、多泡質石こう硬化体の両面に繊維質層が存在するもの、あるいは繊維質層の両面に多泡質石こう硬化体が存在するいわゆるサンドイッチ構造のものも含まれる。

つきに、この発明を実施例をあげて具体的に

( 8 )

にして実験をくり返した。

えられた多泡質石こう硬化体には石こうスキン層は認められなかつた。

また、多泡質石こう硬化体と紙との接着力は悪く、紙は自然に剥離した。

#### 実施例 2

β半水石こう790gとクエン酸0.33gを含む28%アンモニア水560gとを混合した。別に、β半水石こう110gと30%過酸化水素水100gと市販の非イオン性界面活性剤の1%水溶液3gを混合した。上記2種の混合物を混合し、型枠に注入後、直ちにその表面に吸水性のある紙をのせ、チオ尿素の5重量%水溶液を紙100cm<sup>2</sup>当り8ccの割合で吹きつけた。石こうが硬化した後、60℃で3時間乾燥した。多泡質石こう硬化体のかさ密度は0.48g/cm<sup>3</sup>であつた。上記硬化体は、その上にのせた紙と剥離できないくらい強く接着しており、紙との間には気泡を含まない、厚さ1.5mmの石こうスキン層が形成されていた。

( 10 )

## 実施例 3

$\beta$ 半水石こう462gとクエン酸0.22gを含む28%アンモニア水337gとを混合した。別に、 $\beta$ 半水石こう66gと30%過酸化水素水60gと市販の非イオン性界面活性剤の1%水溶液1.8gとを混合した。

あらかじめジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの9重量%水溶液を含浸させた紙を敷いた型枠に上記2種の混合物を注入した。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、60℃で3時間乾燥した。多泡質石こう硬化体のかさ密度は0.5g/cm<sup>3</sup>であつた。この多泡質石こう成形品を切断したところ、多泡質硬化体には平均直径が約2mmの球状気泡が多数含まれており、紙に接して厚さ約1mmの石こうスキン層が形成されていた。

## 実施例 4

実施例2で用いたのと同じ組成の成形品原液を型枠に注入した後、直ちにその表面にガラス繊維製の目の粗い布をのせ、チオ尿素を5重量%と市販の非イオン性界面活性剤を0.05重量%含む水を布

( 11 )

け、こゝに上記2種の混合物を混合した成形品原液を注入した。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、50℃で5時間乾燥してえられた成形品は、化粧紙が多泡質石こう硬化体とよく接着しており、厚さが約1mmの石こうスキン層が紙と上記硬化体との間に形成されていた。

## 実施例 7

9%のチオ尿素水溶液を含浸させた紙を2枚用意した。内1枚を型枠内に敷き、こゝに実施例2と同じ組成の原液を注入し、その上に残り1枚の上記含浸紙をかぶせた。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、60℃で6時間乾燥してえた成形品は多泡質石こう硬化体の両表面に紙がよく接着しており、紙と上記硬化体との間にはいずれも石こうスキン層が形成されていた。

## 実施例 8

$\beta$ 半水石こう231gと28%アンモニア水168gの混合物をつくつた。別に $\beta$ 半水石こう33gと30%過酸化水素水30gと市販の

( 13 )

地100cm<sup>2</sup>当り4ccの割合で吹きつけた。石こうが硬化した後、60℃で3時間乾燥した。えられた多泡質石こう成形品は、布と多泡質石こう硬化体との間に石こうスキン層が形成されており、布と石こう硬化体とはよく接着していた。

## 実施例 5

あらかじめ9%のチオ尿素水溶液を含浸させておいたレーヨン製壁紙用原布を型枠に敷き、実施例1で用いたのと同じ組成の成形品原液をこの型枠に注入し、石こうが硬化した後、一夜風乾し、50℃で3時間乾燥した。レーヨン製壁紙は多泡質石こう硬化体によく接着しており、壁紙と上記硬化体との間には石こうスキン層が形成されていた。

## 実施例 6

実施例3と同じ組成の2種の混合物を調製した。和紙を内張した化粧印刷紙を和紙が上になるように型枠内に敷き、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの9重量%水溶液を上記の紙100cm<sup>2</sup>当り6ccの割合で型枠内の紙に吹きつ

( 12 )

非イオン性界面活性剤を1%含む水0.9mlとの混合物をつくつた。

イミノ二酢酸二ナトリウムの5%水溶液を含浸させた紙を敷いた型枠内に上記2種の混合物を混合した成形品原液を注入した。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、一夜風乾し、さらに50℃で5時間乾燥してえた成形品は、多泡質石こう硬化体のかさ密度が0.48g/cm<sup>3</sup>であり、紙と上記硬化体との接着は良好で、紙と上記硬化体との間に厚さが約1mmの石こうスキン層が形成されていた。

## 対 照 例 2

イミノ二酢酸二ナトリウムの代りに精製した水を含浸させた紙を用いた以外は実施例8と同様にしてえた成形品は、多泡質石こう硬化体のかさ密度が0.52g/cm<sup>3</sup>で、紙と上記硬化体との接着が悪く、紙が自然に剝離してしまつた。また、紙と上記硬化体との間に石こうスキン層の形成は認められなかつた。

## 実施例 9

( 14 )

β半水石こう790gとクエン酸0.2gを含む28%アンモニア水60gと水500gとを混合した。別にβ半水石こう110gと30%過酸化水素水80gとを混合した。上記2種の混合液を混合し、型枠に注入した後、直ちにその上に吸水性のある紙をのせ、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウムの5%水溶液を紙100cm<sup>2</sup>当たり80gの割合で吹きつけた。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、60℃で3時間乾燥させてえた成形品は、多泡質石こう硬化体のかさ密度が0.46g/cm<sup>3</sup>であり、上記硬化体は紙とよく接着しており、多泡質石こう硬化体が紙に接する部分に厚さ約1mmの石こうスキン層が形成されていた。

#### 実施例 10

β半水石こう470gとクエン酸0.1gを含む28%アンモニア水340gとを混合した。別にβ半水石こう80gと30%過酸化水素水60gと市販の非イオン性界面活性剤の1%水溶液1.2gとを混合した。ニトリロ三酢酸三ナ

( 15 )

キン層が形成されていた。

#### 実施例 12

水溶性キレート試薬として種々のものが使用可能であることを示すために、実施例8と同じ組成の2種の混合物を調製した。10%のエチレンジアミン四酢酸四アンモニウム塩の5%アンモニア水溶液、10%のエチレングリコールビス(βアミノエチルエーテル)N, N, N', N'四酢酸四ナトリウムの水溶液、10%のジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウムの水溶液、および5%の1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸四ナトリウムの水溶液をそれぞれ含浸させた紙を敷いた型枠を用意した。各型枠に上記2種の混合物を混合してえた成形品原液を注入した。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、一夜風乾し、さらに50℃で5時間乾燥してえた成形品は、いずれも各含浸紙と石こうとがよく接着しており、多泡質石こう硬化体が紙に接する部分には石こうスキン層が形成されていた。

( 17 )

トリウムの5%水溶液を含浸させたレーヨン製不織布を敷いた型枠に上記の2種の混合物を混合した成形品原液を注入した。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、60℃で3時間乾燥してえた成形品は、多泡質石こう硬化体のかさ密度が0.5g/cm<sup>3</sup>であり、上記硬化体と不織布との接着は良好で、多泡質石こう硬化体が不織布に接する部分に厚さ約1.5mmの石こうスキン層が形成されていた。

#### 実施例 11

実施例8で用いたのと同じ組成の2種の混合物を調製した。5%のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二アンモニウムの5%アンモニア水溶液を含浸させた目の粗いガラス繊維製布を敷いた型枠に上記2種の混合物を混合した成形品原液を注入した。石こうが硬化した後、型枠から取り出し、一夜風乾し、さらに50℃で5時間乾燥してえた成形品は、石こうとガラス繊維製布との接着が良好であり、多泡質石こう硬化体がガラス繊維布と接する部分に石こうス

( 16 )

以上の記載から明らかなように、この発明においては、繊維質材料と発泡剤を含有する石こう組成物との一体成形に際して水溶性キレート試薬を用いることによつて、繊維質材料と多泡質石こう硬化体との間に石こうスキン層が形成され、その結果、繊維質材料層は多泡質石こう硬化体に強固に接着されるのである。すなわち、この発明の成形品は、もろくてくずれ易い表面をもつ多泡質石こう硬化体のその表面が繊維質材料層で強固に被覆されているので、外観が良いばかりでなく、強度や可撓性も大きく、運搬などの取扱い上も便利である。しかもこの発明によれば、このような成形品が水溶性キレート試薬を含有している繊維質材料と発泡剤を含有する水硬性石こう組成物との(一体成形により、繊維層)複雑な手間を要せずに製造されるばかりか、任意の形状、大きさの成形品が安価に製造されるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は、この発明の多泡質石こう成形品の構

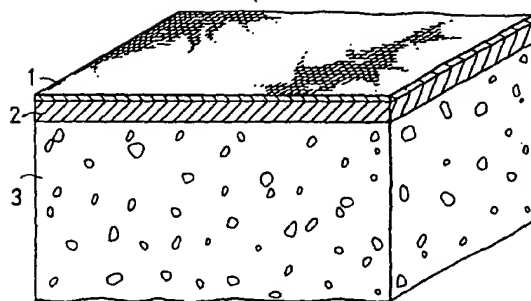
造を模式的に表わしたものである。

- 1 : 繊維質層
- 2 : 石こうスキン層
- 3 : 石こう多泡質コア部

特許出願人

旭ダウ株式会社

代理人 久 門



( 19 )